Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017753

International filing date: 30 November 2004 (30.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-144124

Filing date: 13 May 2004 (13.05.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 February 2005 (17.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



20.12.2004

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2004年 5月13日

出 願 番 号 Application Number:

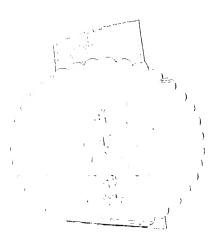
特願2004-144124

[ST. 10/C]:

[JP2004-144124]

出 願 人 Applicant(s):

大日本印刷株式会社



2005年 2月 4日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 1) 11

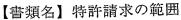




特許願 【書類名】 B0H00038 【整理番号】 平成16年 5月13日 【提出日】 特許庁長官殿 【あて先】 CO4B 35/10 【国際特許分類】 【発明者】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 【住所又は居所】 手嶋 勝弥 【氏名】 【特許出願人】 000002897 【識別番号】 大日本印刷株式会社 【氏名又は名称】 北島 義俊 【代表者】 【代理人】 100101203 【識別番号】 【弁理士】 山下 昭彦 【氏名又は名称】 【電話番号】 03-5524-2323 【選任した代理人】 【識別番号】 100104499 【弁理士】 岸本 達人 【氏名又は名称】 03-5524-2323 【電話番号】 【手数料の表示】 【予納台帳番号】 131924 16,000円 【納付金額】 【提出物件の目録】 特許請求の範囲 1 【物件名】 明細書 1 【物件名】 図面 1 【物件名】 要約書 1 【物件名】

0105701

【包括委任状番号】



【請求項1】

| 113| 面、 | 012| 面、 | 104| 面、 | 110| 面、 | 101| 面、 | 116 | 面、 | 2 1 1 | 面、 | 1 2 2 | 面、 | 2 1 4 | 面、 | 1 0 0 | 面、 | 1 2 5 | 面、 | 2 23 | 面、 | 131 | 面、および | 312 | 面からなる群から選択される少なくとも1つ の結晶面を有することを特徴とするアレキサンドライト色人工コランダム結晶。

【請求項2】

{001} 面以外の優位な結晶面を有することを特徴とするアレキサンドライト色人工 コランダム結晶。

【請求項3】

六角両錘形の結晶に由来することを特徴とする請求項1または請求項2に記載のアレキ サンドライト色人工コランダム結晶。

【請求項4】

前記アレキサンドライト色人工コランダム結晶中に、着色成分としてバナジウムが添加 されていることを特徴とする請求項1から請求項3までのいずれかの請求項に記載のアレ キサンドライト色人工コランダム結晶。

【請求項5】

原料およびフラックスを含有する試料を加熱し、フラックスの蒸発を駆動力として結晶 を析出および成長させるフラックス蒸発法により、六角両錘形を基本形状とするアレキサ ンドライト色人工コランダム結晶を製造することを特徴とするアレキサンドライト色人工 コランダム結晶の製造方法。

【請求項6】

前記フラックスは、モリブデン化合物を含有することを特徴とする請求項5に記載のア レキサンドライト色人工コランダム結晶の製造方法。

【請求項7】

前記フラックスは、蒸発抑制剤を含有することを特徴とする請求項6に記載のアレキサ ンドライト色人工コランダム結晶の製造方法。

【請求項8】

アレキサンドライト色人工コランダム結晶を製造するために用いられ、モリブデン化合 物とアルミニウム化合物とバナジウム化合物とを含有することを特徴とするアレキサンド ライト色人工コランダム結晶製造用原料。

【請求項9】

アルカリ金属化合物を含有することを特徴とする請求項8に記載のアレキサンドライト 色人工コランダム結晶製造用原料。

【書類名】明細書

【発明の名称】アレキサンドライト色人工コランダム結晶

【技術分野】

[0001]

本発明は、例えばレーザー発振材料、高硬度軸受材料、物性測定用標準材料、宝飾品お よび高付加価値日用品等に用いることが可能なアレキサンドライト色人工コランダム結晶 に関するものである。

【背景技術】

[0002]

近年、天然に存在するような、結晶独自の立体形状を有する単結晶が、その未知なる特 性から各分野で求められている。

[0003]

人工コランダム結晶の製造方法としては、(1)酸素および水素炎中にコランダム結晶 の原料粉末を落下させながら結晶粒を成長させる火炎溶融法(ベルヌーイ法)、(2)コ ランダム結晶の原料粉末を適当なフラックスに混合して坩堝で溶融し、溶液を徐冷しなが ら結晶を析出・成長させる、または溶液を坩堝の中で温度勾配を付けながら結晶を析出・ 成長させる、あるいはフラックスを蒸発させながら結晶を析出・成長させるフラックス法 、(3)コランダム結晶の原料粉末を坩堝で溶融し、融液から結晶を引き上げるチョクラ ルスキー法、(4)コランダム結晶の原料粉末を成形した後、水素ガス雰囲気中、高温で 長時間加熱して焼結する方法等が挙げられる。

[0004]

上記(1)の火炎溶融法では、結晶の成長速度が速いため、高品質な結晶を得ることは 困難である。また、この方法では棒状の結晶が製造されるため、実際にレーザー発振材料 等に使用する際には、製造された棒状の結晶を所望の形状となるように切削する必要があ り、さらに人工コランダム結晶は硬度が高いことからコストがかかるという問題があった 。さらにまた、この方法により製造された人工コランダム結晶は不純物を含まないのに対 し、天然のコランダム結晶は不純物を含むものであり、容易に判別することができるため 、宝飾品としての価値が非常に低いという欠点もあった。

[0005]

また、上記(3)のチョクラルスキー法は、純度の高い結晶を製造することが可能であ るため、レーザー発振材料等に好適に用いることができるが、この方法では棒状の結晶が 製造されるため、上述したように実用化する際には、棒状の結晶を所望の形状となるよう に切削する必要があり、さらに人工コランダム結晶は硬度が高いことからコストがかかる という問題があった。さらにまた、この方法により製造された人工コランダム結晶は純度 が高いために不純物を含まず、天然のコランダム結晶と大きく異なることから、宝飾品と しての価値が非常に低いという欠点もあった。チョクラルスキー法は例えば特許文献1ま たは特許文献2に開示されている。

[0006]

さらに、上記(4)の成形後焼結する方法では、高温で長時間加熱しなければならず、 膨大なエネルギーを必要とするため、コストがかかるという問題があった。焼結する方法 は例えば特許文献3に開示されている。

[0007]

一方、上記(2)のフラックス法では、フラックスとして酸化リチウムー酸化(フッ化)鉛、フッ化アルミニウム・ナトリウム、酸化リチウム-酸化タングステン-酸化(フッ 化)鉛、酸化ビスマス-酸化ランタン-酸化(フッ化)鉛等を用いて、溶液を徐冷しなが ら結晶を析出・成長させることにより、板状の結晶が得られることが知られている。しか しながら、薄い板状の結晶しか得ることができず、実用化する際にコストがかかるという 問題があった。フラックス法は例えば非特許文献1または非特許文献2に開示されている

【特許文献1】特開平7-277893号公報

【特許文献2】特開平6-199597号公報

【特許文献3】特開平7-187760号公報

【非特許文献 1】 Elwell D., Man-made gemstones, Ellis Horwood Ltd., Chicheste

【非特許文献 2】 Elwell D., Scheel H. J., Crystal growth from high-temperatur e solutions, Academic Press, London (1975)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0009]

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、低コストで実用化することが可能 なアレキサンドライト色人工コランダム結晶およびその製造方法を提供することを主目的 とするものである。

【課題を解決するための手段】

[0010]

上記目的を達成するために、本発明は、 {1 1 3} 面、 {0 1 2} 面、 {1 0 4} 面、 {110} 面、 {101} 面、 {116} 面、 {211} 面、 {122} 面、 {214} 面、 {100} 面、 {125} 面、 {223} 面、 {131} 面、および {312} 面か らなる群から選択される少なくとも1つの結晶面を有することを特徴とするアレキサンド ライト色人工コランダム結晶を提供する。

[0011]

本発明によれば、アレキサンドライト色人工コランダム結晶が上記の結晶面を有するこ とから、レーザー発振材料等に使用する際に切削等の加工を施すことがなく、または切削 等の加工を施す場合であっても本発明のアレキサンドライト色人工コランダム結晶が有す る結晶面を利用して加工することができるため、低コストで実用化することができるとい う利点を有する。また、本発明のアレキサンドライト色人工コランダム結晶は多面体結晶 であり、天然のコランダム結晶に近いものであることから、宝飾品等としての価値が高い という利点も有する。

[0012]

本発明はまた、 {001} 面以外の優位な結晶面を有することを特徴とするアレキサン ドライト色人工コランダム結晶を提供する。

[0013]

本発明によれば、アレキサンドライト色人工コランダム結晶が {001} 面以外の優位 な結晶面を有することから、従来の {001} 面を優位な結晶面とする板状結晶に由来す るものではなく、レーザー発振材料等に使用する際には切削等の加工を施さなくてもよく 、または切削等の加工を施す場合であっても本発明のアレキサンドライト色人工コランダ ム結晶の形状を利用して加工することができるため、低コストで実用化することができる という利点を有する。また、本発明のアレキサンドライト色人工コランダム結晶は天然の コランダム結晶に近いものであることから、宝飾品等としての価値が高いという利点も有 する。

[0014]

また、本発明のアレキサンドライト色人工コランダム結晶は、六角両錘形の結晶に由来 することが好ましい。これにより、所定の結晶面を有するアレキサンドライト色人工コラ ンダム結晶とすることができ、レーザー発振材料等に使用する際に六角両錘形の形状を利 用して加工を施すことができるため、低コストでの実用化が可能となるからである。また 、六角両錘形の結晶に由来することから、多面体結晶であり、天然のコランダム結晶に近 いものであるため、宝飾品等としての価値が高くなるからである。

[0015]

上記発明においては、上記アレキサンドライト色人工コランダム結晶中に、着色成分と してバナジウムが添加されていることが好ましい。

[0016]

また本発明は、原料およびフラックスを含有する試料を加熱し、フラックスの蒸発を駆 動力として結晶を析出および成長させるフラックス蒸発法により、六角両錘形を基本形状 とするアレキサンドライト色人工コランダム結晶を製造することを特徴とするアレキサン ドライト色人工コランダム結晶の製造方法を提供する。

[0017]

本発明によれば、フラックス蒸発法を用いることにより、六角両錘形を基本形状とする アレキサンドライト色人工コランダム結晶を製造することが可能であるため、レーザー発 振材料等に使用する際に切削等の加工を施すことがなく、または切削等の加工を施す場合 であっても六角両錘形の形状を利用して加工することができ、低コストでの実用化が可能 なアレキサンドライト色人工コランダム結晶を提供することができる。また、フラックス 蒸発法では、天然のコランダム結晶に近い結晶が得られるため、宝飾品等としての価値が 高いものとすることができる。さらに、フラックス蒸発法において用いる装置は高温炉お よび坩堝と単純であり、容易に六角両錘形のアレキサンドライト色人工コランダム結晶を 製造することができる。

[0018]

上記発明においては、上記フラックスはモリブデン化合物を含有することが好ましい。 フラックスとしてモリブデン化合物を用いることにより、板状結晶または針状結晶ではな く、六角両錘形の結晶を選択的に製造することができるからである。

[0019]

また上記発明においては、上記フラックスは蒸発抑制剤を含有していてもよい。これに より、フラックスの蒸発速度が抑えられ、多核発生および結晶成長速度を抑制できるため 、高品質なアレキサンドライト色人工コランダム結晶を製造することが可能となるからで ある。

[0020]

本発明は、また、アレキサンドライト色人工コランダム結晶を製造するために用いられ 、モリブデン化合物とアルミニウム化合物とバナジウム化合物とを含有することを特徴と するアレキサンドライト色人工コランダム結晶製造用原料を提供する。

[0021]

本発明のアレキサンドライト色人工コランダム結晶製造用原料を用いてアレキサンドラ イト色人工コランダム結晶を製造した場合、板状または針状ではなく、六角両錘形の結晶 を選択的に製造することができることから、上述したように低コストでの実用化が可能と なり、また宝飾品等としての価値が高い結晶を得ることができる。

[0022]

上記発明においては、上記アレキサンドライト色人工コランダム結晶製造用原料は、ア ルカリ金属化合物を含有していてもよい。アルカリ金属化合物は、上記モリブデン化合物 等の蒸発を抑制するため、本発明のアレキサンドライト色人工コランダム結晶製造用原料 を用いてアレキサンドライト色人工コランダム結晶を製造した場合、多核発生および結晶 成長速度を抑制することができ、高品質なアレキサンドライト色人工コランダム結晶を得 ることが可能となるからである。

【発明の効果】

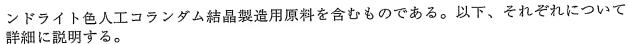
[0023]

本発明によれば、フラックス蒸発法を用いることにより六角両錘形を基本形状とするア レキサンドライト色人工コランダム結晶を製造することができるため、レーザー発振材料 等に使用する際には加工が容易であり、低コストでの実用化が可能となる。また、天然の コランダム結晶に近い結晶が得られるため、宝飾品等としての価値が高いという利点を有 する。

【発明を実施するための最良の形態】

[0024]

本発明は、アレキサンドライト色人工コランダム結晶、その製造方法、およびアレキサ 出証特2005-3006926



[0025]

A. アレキサンドライト色人工コランダム結晶

まず、本発明のアレキサンドライト色人工コランダム結晶について説明する。

本発明のアレキサンドライト色人工コランダム結晶は 2 つの態様に分けることができる。第 1 の態様としては、 $\{1\ 1\ 3\}$ 面、 $\{0\ 1\ 2\}$ 面、 $\{1\ 0\ 4\}$ 面、 $\{1\ 1\ 0\}$ 面、 $\{1\ 1\ 0\}$ 面、 $\{1\ 1\ 1\}$ 面、および $\{1\ 1\ 2\}$ 面からなる群から選択される少なくとも 1 つの結晶面を有するものである。また、第 2 の態様としては、 $\{0\ 0\ 1\}$ 面以外の優位な結晶面を有するものである。

以下、それぞれの態様について説明する。

[0026]

1. 第1の態様

本発明のアレキサンドライト色人工コランダム結晶の第1の態様は、 {113} 面、 {012} 面、 {104} 面、 {110} 面、 {101} 面、 {116} 面、 {211} 面、 {122} 面、 {214} 面、 {100} 面、 {125} 面、 {223} 面、 {131} 面、 および {312} 面からなる群から選択される少なくとも1つの結晶面を有することを特徴とするものである。

[0027]

ここで、コランダム結晶について説明する。コランダム結晶は三方晶系に属するコランダム構造を有している。このコランダム構造は、ほぼ六方最密充填した格子の六配位(八面体)位置の2/3を陽イオン(A1)が規則的に占有しており、陽イオン(A1)を中心としたA1O₆八面体が一部で面を共有し、z 軸方向に連結した構造をしている。また一般的に、コランダム(A1₂O₃)のA1の一部がVで置換されることにより、アレキサンドライト色コランダム結晶となる。

[0028]

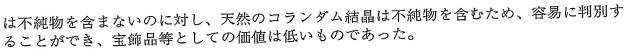
コランダム(A 1 2 O 3)はアルミナ多形の中でも最も安定であり、このようなコランダム構造を有するコランダム結晶は、融点が約 2 0 5 0 $\mathbb C$ であり、高硬度(モース硬度 9)を有し、耐薬品性、耐摩耗性および耐候性に優れている。また、高温環境下においても高い電気絶縁性を示す。上述した性質を有することから、コランダム結晶は計器用軸受、マイクロメス、光スイッチ素子、レーザー発振材料等に用いられている。また、コランダム(A 1 2 O 3)のA 1 の一部が F e および T i 、または C r 等に置換されることにより、色相が異なる結晶となり、これらの結晶は一般にサファイアやルビーと呼ばれ、宝飾品として用いられている。

[0029]

また、アレキサンドライト色人工コランダム結晶の製造方法としては、従来からチョクラルスキー法、火炎溶融法、フラックス法、焼結法等が知られている。チョクラルスキー法または火炎溶融法により作製されたアレキサンドライト色人工コランダム結晶は棒状結晶として得られるため、複雑な結晶形状を有していない。また、焼結法により作製されたアレキサンドライト色人工コランダム結晶は成形後に焼結されるため、この場合も複雑な結晶形状を有していない。一方、フラックス徐冷法では板状結晶が得られることから、得られたアレキサンドライト色人工コランダム結晶は結晶面を有するが、優位な結晶面が { 0 0 1 } 面である。

[0030]

このように従来では、アレキサンドライト色人工コランダム結晶が棒状または板状の結晶として得られるため、レーザー発振材料等に使用する際には所望の形状となるように切削等の加工を施す必要があり、上述したようにアレキサンドライト色人工コランダム結晶が高硬度を有することから、コストがかかるという不具合が生じていた。また、チョクラルスキー法および火炎溶融法により作製されたアレキサンドライト色人工コランダム結晶



[0031]

本態様におけるアレキサンドライト色人工コランダム結晶は、所定の結晶面を有するも のであり、このような結晶面は六角両錘形の結晶に由来するものである。六角両錘形の結 晶とは、例えば図1 (a) に示すような形状を有するアレキサンドライト色人工コランダ ム結晶を意味する。本態様においては、アレキサンドライト色人工コランダム結晶が六角 両錘形の結晶に由来することから、レーザー発振材料や宝飾品等に使用する際に切削等の 加工を施すことがなく、または切削等の加工を施す場合であっても本発明のアレキサンド ライト色人工コランダム結晶が有する結晶面を利用して加工することができることから、 低コストで実用化することができるという利点を有する。

[0032]

ここで、上記結晶および結晶面は、X線回折装置を用いてそれぞれ同定および測定する 。この際、三方晶系、 a = 4. 759 Å、 c = 12. 993 Åとし、同定の際には J C P DS No. 46-1212と比較する。

[0033]

また本発明においては、例えば {101} 面とは、(101) 面と等価な全ての面、す なわち(101)面および(011)面、あるいはその倍数である(202)面、(02 2) 面、(303) 面、(033) 面、(404) 面および(044) 面などを意味する ものとし、他の所定の結晶面についても同様とする。

[0034]

本態様のアレキサンドライト色人工コランダム結晶は、所定の結晶面を有することによ り、従来の製造方法によって製造されたアレキサンドライト色人工コランダム結晶とは区 別される。例えばチョクラルスキー法により製造されたアレキサンドライト色人工コラン ダム結晶は複雑な結晶形状を有しておらず、切削等の加工を施しても特定の結晶面を有す るように加工することはほとんど不可能である。また、フラックス徐冷法により製造され たアレキサンドライト色人工コランダム結晶は板状結晶であり、 {001} 面を優位な結 晶面とするが、上述したような六角両錘形の結晶に由来する結晶面を有するように加工す ることは通常不可能である。

[0035]

また、本態様においてアレキサンドライト色人工コランダム結晶は、六角両錘形の結晶 に由来するものであればよく、上記の結晶面以外の結晶面を有していてもよい。

[0036]

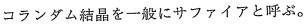
なお、六角両錘形の結晶に由来するとは、本態様のアレキサンドライト色人工コランダ ム結晶が六角両錘形を基本形状とするアレキサンドライト色人工コランダム結晶であって もよく、六角両錘形のアレキサンドライト色人工コランダム結晶に切削等の加工を施した ものであってもよいことを意味するものである。

[0037]

また、六角両錘形を基本形状とするとは、例えば図1(a)に示すように六角両錘形の アレキサンドライト色人工コランダム結晶であってもよく、図1(b)に示すように六角 両錘形の一部が欠け、他の結晶面が出現しているアレキサンドライト色人工コランダム結 晶であってもよい。

[0038]

ここで、コランダム結晶は、バナジウム等の添加物の種類により色相が異なるものとな ることが知られている。例えば添加物のないものは無色であり、バナジウムを添加したも のはアレキサンドライト色、ニッケルを添加したものは黄色、鉄およびチタンを添加した ものは青色、クロムを添加したものは濃赤色や赤色、桃色、ニッケルおよびクロム、ある いはニッケル、クロムおよび鉄を添加したものはオレンジ色、ニッケル、チタンおよび鉄 を添加したものは黄緑色、チタン、クロムおよび鉄を添加したものは紫色、コバルトを添 加したものは緑色となる。また、クロムが添加されている濃赤色のコランダム結晶以外の



[0039]

本態様のアレキサンドライト色人工コランダム結晶は、結晶中に着色成分としてバナジ ウムが添加されていることによりアレキサンドライト色に着色されたものであることが好 ましい。

[0040]

なお、アレキサンドライト色に着色されているとは、人工コランダム結晶が変色性を有 している場合を意味し、また、アレキサンドライト色人工コランダム結晶とは、変色性を 有する人工コランダム結晶を意味する。この変色性を示す領域は、特に限定されるもので はなく、例えば青緑色系スペクトルの強い光(例えば太陽光や蛍光灯)の下では暗青緑色 や暗黄緑色を呈し、赤色系スペクトルの強い光(例えばろうそくの灯火や白熱電灯)の下 では暗赤紫色や赤褐色を呈するというように変化する。

[0041]

また本態様においては、バナジウムに加えて、着色成分として鉄、チタンおよびクロム から選択される少なくとも1種の元素が添加されていてもよい。この場合、着色成分の組 み合わせとしては、例えばバナジウムのみ;バナジウムおよび鉄;バナジウムおよびチタ ン;バナジウムおよびクロム;バナジウム、鉄およびチタン;バナジウム、鉄およびクロ ム;バナジウム、チタンおよびクロム;バナジウム、鉄、チタンおよびクロム等の組み合 わせを挙げることができる。

[0042]

なお、バナジウム等が添加されていることは、EPMA(電子線マイクロアナライザー)、XPS (X線光電子分光分析)、またはEDX (エネルギー分散型X線分析)により 確認することができる。

[0043]

本態様のアレキサンドライト色人工コランダム結晶の化学量論的な組成は、上述した着 色成分の組み合わせによって異なるが、例えばAl2O3:V、Al2O3:V, Fe、 Al₂O₃: V, Ti, Al₂O₃: V, Cr, Al₂O₃: V, Fe, Ti, Al₂O 3 : V, Fe, Cr, Al₂O₃ : V, Ti, Cr, またはAl₂O₃ : V, Fe, Ti ,Crなどで表すことができる。本態様においては、上記組成は化学量論的なものに限ら ず、化学量論的な組成からずれているものも含んでいる。本態様のアレキサンドライト色 人工コランダム結晶は、後述するようにフラックス蒸発法により作製されることが好まし く、フラックス蒸発法により作製した場合、アレキサンドライト色人工コランダム結晶に フラックス中に含まれる元素が不純物として含有される場合があるからである。なお、ア レキサンドライト色人工コランダム結晶中の不純物の含有量は、通常1mο1%以下と極 微量である。

[0044]

また、上記アレキサンドライト色人工コランダム結晶中のバナジウム等の着色成分の含 有量としては、アレキサンドライト色人工コランダム結晶が着色されるだけの着色成分が 含有されていれば特に限定されるものではなく、極微量であってもよい。

[0045]

本態様において、アレキサンドライト色人工コランダム結晶は、フラックス蒸発法によ り作製されることが好ましい。フラックス蒸発法において用いる装置は高温炉および坩堝 と単純であり、容易に六角両錘形のアレキサンドライト色人工コランダム結晶を提供する ことができるからである。また、用いるフラックスの種類により、板状結晶または針状結 晶ではなく、選択的に六角両錘形の結晶を作製することができるからである。さらに、上 述したようにフラックス蒸発法により作製されたアレキサンドライト色人工コランダム結 晶は、フラックス中に含まれる元素を不純物として含有する場合があることから、天然の コランダム結晶と同様に不純物を含む結晶とすることができ、天然に近いものであるため 、宝飾品等としての価値が高いという利点を有するからである。

[0046]



なお、フラックス蒸発法等のアレキサンドライト色人工コランダム結晶の製造方法に関しては、後述する「B.アレキサンドライト色人工コランダム結晶の製造方法」の項に記載するため、ここでの説明は省略する。

[0047]

また、本態様のアレキサンドライト色人工コランダム結晶は、故意に不純物が含有されたものであってもよい。上述したように、不純物を含有することにより、天然に近いものとすることができ、宝飾品等としての価値が高いという利点を有するからである。

[0048]

2. 第2の態様

本発明のアレキサンドライト色人工コランダム結晶の第2の態様は、 {001} 面以外の優位な結晶面を有することを特徴とするものである。

[0049]

上記第1の態様で記載したように、従来のチョクラルスキー法、火炎溶融法または焼結法により作製されたアレキサンドライト色人工コランダム結晶は、複雑な結晶形状を有していない。また、フラックス徐冷法では板状結晶が得られることから、アレキサンドライト色人工コランダム結晶は結晶面を有するが、優位な結晶面が {001} 面である。

[0050]

本態様におけるアレキサンドライト色人工コランダム結晶は、 {001} 面以外の優位な結晶面を有するものであり、このような結晶面は板状結晶には由来せず、上記第1の態様と同様に六角両錘形の結晶に由来するものである。本態様においては、アレキサンドライト色人工コランダム結晶が {001} 面以外の優位な結晶面を有し、六角両錘形の結晶に由来するものであることから、レーザー発振材料や宝飾品等に使用する際に切削等の加工を施すことがなく、または切削等の加工を施す場合であっても本発明のアレキサンドライト色人工コランダム結晶が有する結晶面を利用して加工することができ、低コストで実用化することができるという利点を有する。

[0051]

ここで、 $\{0\ 0\ 1\}$ 面以外の優位な結晶面を有するとは、 $\{0\ 0\ 1\}$ 面を有していないことを意味するか、また $\{0\ 0\ 1\}$ 面を有する場合は、X線回折パターンにおいて $\{0\ 0\ 1\}$ 面に帰属されるピークより強度の大きいピークが存在することを意味するものである。また、 $\{0\ 0\ 1\}$ 面以外の優位な結晶面としては、上記第1の態様に記載した所定の結晶面のいずれかであることが好ましい。

[0052]

なお、アレキサンドライト色人工コランダム結晶のその他の点に関しては、上記第1の 態様に記載したものと同様であるので、ここでの説明は省略する。

[0053]

B. アレキサンドライト色人工コランダム結晶の製造方法

次に、本発明のアレキサンドライト色人工コランダム結晶の製造方法について説明する

本発明のアレキサンドライト色人工コランダム結晶の製造方法は、原料およびフラックスを含有する試料を加熱し、フラックスの蒸発を駆動力として結晶を析出および成長させるフラックス蒸発法により、六角両錘形を基本形状とするアレキサンドライト色人工コランダム結晶を製造することを特徴とするものである。

[0054]

フラックス法とは、溶液法の一種であり、融剤法とも呼ばれるものである。フラックス 法により結晶を成長させる際には、フラックスとなる適当な塩または酸化物と、溶質となる原料とを混合し、加熱溶融した後、溶液を徐冷あるいはフラックスを蒸発させながら過 飽和状態をつくり、結晶を成長させる。この過飽和状態の形成方法の違いにより、フラックス蒸発法、フラックス徐冷法およびフラックス温度勾配法に大別される。

[0055]

本発明は、上記の中でもフラックス蒸発法を用いるものである。フラックス蒸発法とは 出証特2005-3006926 、フラックスの蒸発を駆動力とした核形成および結晶成長を促す方法であり、例えば図2 (b) に示すように、フラックスおよび原料を含有する試料1が充填された坩堝12を高 温炉13中に設置し、加熱して試料1中のフラックスを蒸発させてアレキサンドライト色 人工コランダム結晶 2 を析出・成長させると、図 2 (c) に示すようにアレキサンドライ ト色人工コランダム結晶 2 を含有する試料 1 ´が得られる。この残存した試料 1 ´を適当 な媒体に溶解させることにより、アレキサンドライト色人工コランダム結晶 2 を分離する ことができる。

[0056]

フラックス法を用いたアレキサンドライト色人工コランダム結晶の製造方法としては、 溶液を徐冷しながら過飽和状態をつくり結晶を成長させるフラックス徐冷法により、酸化 リチウムー酸化(フッ化)鉛、酸化リチウムー酸化タングステンー酸化(フッ化)鉛、ま たは酸化ビスマスー酸化ランタンー酸化(フッ化)鉛等の鉛系フラックスを用いて、板状 結晶が得られることが知られている。しかしながら、この方法により得られる結晶は薄い 板状結晶のみであり、大型で高品質な結晶を製造することは困難であった。したがって、 レーザー発振材料等に使用する際には板状結晶を所望の形状に切削する必要があり、さら にアレキサンドライト色人工コランダム結晶は高硬度を有することから、コストがかかる という不具合が生じていた。

[0057]

このような問題がある一方で、フラックス法ではフラックス中に含まれる元素が不純物 として結晶に含有される場合があるため、チョクラルスキー法等とは異なり、得られるア レキサンドライト色人工コランダム結晶は不純物を含み、天然のコランダム結晶に近いも のとすることができることから、宝飾品等としての価値が高いものが得られるという利点 を有する。

[0058]

本発明においては、フラックス蒸発法を用いることにより、例えば図1 (a)に示すよ うな六角両錘形を基本形状とするアレキサンドライト色人工コランダム結晶を製造するこ とが可能であるため、実用化する際の加工が容易であり、安価に高付加価値のアレキサン ドライト色人工コランダム結晶を提供することができる。また、フラックス蒸発法に用い る装置は、図2(b)に示すように高温炉13および坩堝12があればよく単純であり、 フラックス蒸発法では、フラックスを蒸発させて結晶を析出・成長させ、残存した試料を 適当な媒体に溶解させるとアレキサンドライト色人工コランダム結晶が得られることから 、製造工程が簡便である。さらに上述したように、フラックス蒸発法では、アレキサンド ライト色人工コランダム結晶がフラックス中に含まれる元素を不純物として含有する場合 があり、天然のコランダム結晶に近いものが得られるため、宝飾品等としての価値が高い アレキサンドライト色人工コランダム結晶を製造することが可能である。

[0059]

なお、本発明において、六角両錘形を基本形状とするアレキサンドライト色人工コラン ダム結晶とは、図1(a)に示すような六角両錘形の結晶だけでなく、図1(b)に示す ような六角両錘形の一部が欠け、他の結晶面が出現している結晶も含むものとする。

[0060]

図2は本発明のアレキサンドライト色人工コランダム結晶の製造方法の一例を示す工程 図である。図2に示すように、本発明のアレキサンドライト色人工コランダム結晶の製造 方法は、乳鉢11にてフラックスおよび原料を攪拌して試料1を調製する試料調製工程(図2 (a))と、上記試料1を充填した坩堝12を高温炉13中に設置して加熱し、さら に高温保持してフラックスを蒸発させる加熱・蒸発工程(図2 (b))と、上記加熱・蒸 発工程において溶融した試料を冷却する冷却工程(図2(c))と、上記加熱・蒸発工程 および上記冷却工程後に残存した試料1^を適当な媒体に溶解させてアレキサンドライト 色人工コランダム結晶 2 を分離する分離工程(図 2 (d))とを有するものである。

以下、このようなアレキサンドライト色人工コランダム結晶の製造方法の各工程につい て説明する。



1. 試料調製工程

本発明のアレキサンドライト色人工コランダム結晶の製造方法においては、まずフラッ クスおよび原料を攪拌して試料を調製する試料調製工程が行われる。

[0062]

本工程において、フラックスおよび原料の攪拌方法としては、均一に攪拌することがで きる方法であれば特に限定はされないが、例えば乳鉢でフラックスおよび原料を十分に攪 拌する方法を用いることができる。

[0063]

本発明に用いられる試料は、フラックスおよび原料を含有するものである。以下、フラ ックスおよび原料に分けて説明する。

[0064]

(1) フラックス

本発明に用いられるフラックスは、後述する加熱・蒸発工程において蒸発するものであ り、かつ後述する分離工程において適当な媒体に溶解するものであれば特に限定はされな いが、モリブデン化合物を含有することが好ましい。上記フラックスがモリブデン化合物 を含有することにより、板状または針状のアレキサンドライト色人工コランダム結晶では なく、六角両錘形を基本形状とするアレキサンドライト色人工コランダム結晶を選択的に 製造することが可能となるからである。

[0065]

このようなモリブデン化合物としては、酸化モリブデン、あるいは後述する加熱・蒸発 工程において加熱することにより酸化モリブデンを生成する化合物を用いることができる 。また、加熱により酸化モリブデンを生成する化合物としては、例えば炭酸モリブデン、 硫酸モリブデン、硝酸モリブデン、モリブデン水酸化物、およびこれらの水和物等が挙げ られる。本発明においては、上記の中でも、酸化モリブデンを用いることが好ましい。

[0066]

また、本発明においては、上記フラックスが蒸発抑制剤を含有していてもよい。これに より、フラックスの蒸発速度が抑えられ、多核発生および結晶成長速度を抑制することが できるため、高品質なアレキサンドライト色人工コランダム結晶を製造することが可能と なるからである。

[0067]

一方、フラックスが上記蒸発抑制剤を含有しない場合は、核形成の速度が速く、核が多 く形成されるため、多数のアレキサンドライト色人工コランダム結晶を製造することがで きる。

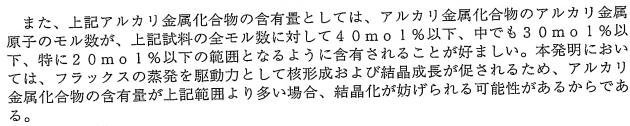
[0068]

上記蒸発抑制剤としては、フラックスの蒸発を抑制することができるものであり、かつ 後述する分離工程において適当な媒体に溶解するものであれば特に限定はされないが、本 発明においてはアルカリ金属化合物を用いることが好ましい。アルカリ金属化合物を用い ることにより、効果的にフラックスの蒸発を抑制することができ、高品質で大型のアレキ サンドライト色人工コランダム結晶を製造することができるからである。

[0069]

このようなアルカリ金属化合物としては、アルカリ金属酸化物、あるいは後述する加熱 ・蒸発工程において加熱することによりアルカリ金属酸化物を生成する化合物を用いるこ とができる。上記の加熱によりアルカリ金属酸化物を生成する化合物としては、例えば炭 酸アルカリ金属、硫酸アルカリ金属、硝酸アルカリ金属、アルカリ金属水酸化物、および これらの水和物等が挙げられる。本発明においては、上記の中でもLi2 〇、Na2 〇お よび K 2 〇からなる群から選択される少なくとも 1 種のアルカリ金属酸化物を生成するも のであることが好ましい。具体的には、Li2CO3、Na2CO3、K2CO3等が挙 げられる。

[0070]



[0071]

(2) 原料

次に、本発明に用いられる原料について説明する。本発明においてアレキサンドライト 色人工コランダム結晶は、例えばAl2 〇3 : Vなどで表される基本組成を有するもので あることから、原料としてはアルミニウム化合物およびバナジウム化合物を用いることが できる。また本発明においては、上記「A.アレキサンドライト色人工コランダム結晶」 の項に記載したように、アレキサンドライト色人工コランダム結晶は、着色成分としてバ ナジウムに加えて鉄、チタンまたはクロムなどが添加されていてもよいことから、上記原 料としてはアルミニウム化合物およびバナジウム化合物に加えて、さらに鉄化合物、チタ ン化合物およびクロム化合物から選択される少なくとも1種の化合物を用いてもよい。こ の場合、原料の組み合わせとしては、例えばアルミニウム化合物およびバナジウム化合物 ;アルミニウム化合物、バナジウム化合物および鉄化合物;アルミニウム化合物、バナジ ウム化合物およびチタン化合物;アルミニウム化合物、バナジウム化合物およびクロム化 合物;アルミニウム化合物、バナジウム化合物、鉄化合物およびチタン化合物;アルミニ ウム化合物、バナジウム化合物、鉄化合物およびクロム化合物;アルミニウム化合物、バ ナジウム化合物、チタン化合物およびクロム化合物;アルミニウム化合物、バナジウム化 合物、鉄化合物、チタン化合物およびクロム化合物等の組み合わせを挙げることができる

[0072]

アルミニウム化合物としては、酸化アルミニウム、あるいは後述する加熱・蒸発工程に おいて加熱することにより酸化アルミニウムを生成する化合物を用いることができる。上 記の加熱により酸化アルミニウムを生成する化合物としては、例えば水酸化アルミニウム 、硫酸アルミニウム、炭酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、およびこれらの水和物等が 挙げられる。本発明においては、これらの中でも酸化アルミニウムを用いることが好まし N, 2°

[0073]

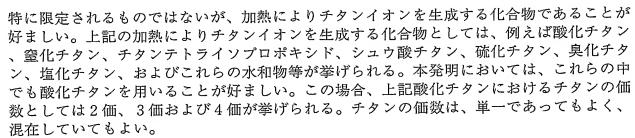
また、バナジウム化合物としては、後述する加熱・蒸発工程において溶融するものであ れば特に限定されるものではないが、加熱によりバナジウムイオンを生成する化合物であ ることが好ましい。上記の加熱によりバナジウムイオンを生成する化合物としては、例え ば炭化バナジウム、塩化バナジウム、酸化バナジウム、酸化硫酸バナジウム、酸化シュウ 酸バナジウム、およびこれらの水和物等が挙げられる。本発明においては、これらの中で も酸化バナジウムを用いることが好ましい。この場合、上記酸化バナジウムにおけるバナ ジウムの価数としては3価、4価および5価が挙げられる。バナジウムの価数は、単一で あってもよく、混在していてもよい。

[0074]

さらに、鉄化合物としては、後述する加熱・蒸発工程において溶融するものであれば特 に限定されるものではないが、加熱により鉄イオンを生成する化合物であることが好まし い。上記の加熱により鉄イオンを生成する化合物としては、例えば酸化鉄、水酸化鉄、硫 酸鉄、炭酸鉄、硝酸鉄、塩化鉄、クエン酸鉄、リン酸鉄、フッ化鉄、ヨウ化鉄、シュウ酸 鉄、およびこれらの水和物等が挙げられる。本発明においては、これらの中でも酸化鉄を 用いることが好ましい。この場合、上記酸化鉄における鉄の価数は、2価であっても3価 であってもよく、また2価および3価の鉄が混在していてもよい。

[0075]

また、チタン化合物としては、後述する加熱・蒸発工程において溶融するものであれば



[0076]

さらに、クロム化合物としては、後述する加熱・蒸発工程において溶融するものであれば特に限定されるものではないが、加熱によりクロムイオンを生成する化合物であることが好ましい。上記の加熱によりクロムイオンを生成する化合物としては、例えば酸化クロム、水酸化クロム、硫酸クロム、炭酸クロム、硝酸クロム、およびこれらの水和物等が挙げられる。本発明においては、これらの中でも酸化クロムを用いることが好ましい。

[0077]

本発明において、上述した原料の含有量としては、原料のモル数が上記試料の全モル数に対して10mol%以下であることが好ましい。原料の含有量が上記範囲より多い場合、上記フラックスに原料が溶解しにくくなり、結晶化が妨げられる可能性があるからである。また、原料が少量でも含有されていれば結晶は形成されるため、原料の含有量の下限値としては特に限定されない。

[0078]

また、アルミニウム化合物とバナジウム化合物との混合比としては、アレキサンドライト色人工コランダム結晶が着色されるだけのバナジウム化合物が添加されていれば特に限定されるものではない。さらに、アルミニウム化合物およびバナジウム化合物に加えて、鉄化合物、チタン化合物およびクロム化合物から選択される少なくとも1種の化合物を用いた場合も同様に、着色成分となるバナジウム化合物およびその他の化合物が、アレキサンドライト色人工コランダム結晶が着色されるだけ添加されていれば特に限定されるものではない。

[0079]

例えば原料として酸化アルミニウムおよび酸化バナジウムを用いた場合、酸化バナジウムの添加量は、酸化アルミニウムの重量に対して5重量%以下となるように混合すればよく、好ましくは2重量%以下、より好ましくは1重量%以下となるように混合する。上記の混合比を上記範囲とすることにより、アレキサンドライト色人工コランダム結晶が変色性の良好なアレキサンドライト色に着色されるからである。

[0080]

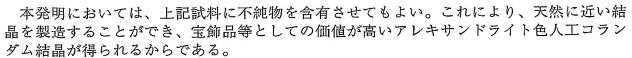
また、例えば原料として酸化アルミニウム、酸化バナジウムおよび酸化鉄を用いた場合、酸化バナジウムおよび酸化鉄の合計添加量は、酸化アルミニウムの重量に対して5重量%以下となるように混合すればよく、好ましくは2重量%以下、より好ましくは1重量%以下となるように混合する。上記の混合比を上記範囲とすることにより、上述したようにアレキサンドライト色人工コランダム結晶が変色性の良好なアレキサンドライト色に着色されるからである。また、このような場合、酸化バナジウムと酸化鉄との混合比としては、バナジウムおよび鉄の価数によっても異なり、本発明により製造されたアレキサンドライト色人工コランダム結晶の用途に応じて適宜選択すればよい。

[0081]

このように本発明においては、上述したアルミニウム化合物およびバナジウム化合物に、鉄化合物、チタン化合物、またはクロム化合物を種々に組み合わせて用いることができ、これらの化合物の混合比としてはそれぞれの元素の価数により異なるものであり、本発明により製造されたアレキサンドライト色人工コランダム結晶の用途に応じて適宜選択される。

[0082]

(3) その他



[0083]

2. 加熱·蒸発工程

次に、本発明のアレキサンドライト色人工コランダム結晶の製造方法における加熱・蒸発工程について説明する。本発明における加熱・蒸発工程は、フラックスおよび原料を含有する試料を加熱し、さらに高温保持してフラックスを蒸発させる工程である。

[0084]

本工程においては、上記試料調製工程において調製された試料を坩堝に充填して蓋をかぶせ、例えば図2(b)に示すように試料1が充填された坩堝12を高温炉13中に設置する。次いで、最高保持温度まで昇温し、その温度にて所定時間保持することにより、試料1中のフラックスが蒸発し、このフラックスの蒸発を駆動力として核形成および結晶成長が促される。これにより、試料1中にアレキサンドライト色人工コランダム結晶2が形成される。

[0085]

本工程における最高保持温度としては、上記試料が溶融する温度であれば特に限定はされないが、具体的には 950 $\mathbb{C} \sim 1300$ \mathbb{C} 、中でも 975 $\mathbb{C} \sim 1250$ \mathbb{C} 、特に 100 $\mathbb{C} \sim 1200$ \mathbb{C} の範囲内であることが好ましい。

[0086]

また、上記最高保持温度に設定する際の昇温速度としては、上記試料を均一に加熱することができる速度であれば特に限定はされない。さらに、上記最高保持温度にて保持する時間としては、十分に結晶を成長させることができる時間であれば特に限定はされない。

[0087]

本工程に用いられる坩堝としては、上記最高保持温度に耐えうるものであり、かつ上述の試料との反応性が低いものであれば特に限定はされないが、通常は白金坩堝を用いることとする。

[0088]

3. 冷却工程

次に、本発明のアレキサンドライト色人工コランダム結晶の製造方法における冷却工程 について説明する。本発明における冷却工程は、上記加熱・蒸発工程において溶融した試 料を冷却する工程である。

[0089]

本工程においては、例えば図 2 (b)に示すような高温炉 1 3 から試料 1 が充填された坩堝 1 2 を取り出し、図 2 (c)に示すように室温となるまで試料 1 が充填された坩堝 1 2 を冷却する。

[0090]

冷却方法としては、室温になるまで冷却することができる方法であればよく、坩堝を放 冷する方法等が挙げられる。

[0091]

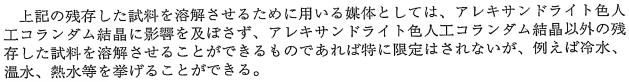
4. 分離工程

次に、本発明のアレキサンドライト色人工コランダム結晶の製造方法における分離工程 について説明する。本発明において分離工程は、上記加熱・蒸発工程および上記冷却工程 後に残存した試料を適当な媒体に溶解させることにより、結晶を分離する工程である。

[0092]

上記冷却工程後の坩堝においては、例えば図2 (c)に示すように試料1´がアレキサンドライト色人工コランダム結晶2を取り込んで残存している。本工程においては、この残存した試料を適当な媒体に溶解させることにより、アレキサンドライト色人工コランダム結晶のみを容易に分離することができる。

[0093]



[0094]

なお、本発明により製造されたアレキサンドライト色人工コランダム結晶のその他の点に関しては、上述した「A. アレキサンドライト色人工コランダム結晶」の項に記載したものと同様であるので、ここでの説明は省略する。

[0095]

C. アレキサンドライト色人工コランダム結晶製造用原料

次に、アレキサンドライト色人工コランダム結晶製造用原料について説明する。

本発明のアレキサンドライト色人工コランダム結晶製造用原料は、アレキサンドライト色人工コランダム結晶を製造するために用いられ、モリブデン化合物とアルミニウム化合物とバナジウム化合物を含有することを特徴とするものである。

[0096]

本発明のアレキサンドライト色人工コランダム結晶製造用原料は、上述したフラックス蒸発法によりアレキサンドライト色人工コランダム結晶を製造する際に好適に用いられるものであり、このような本発明のアレキサンドライト色人工コランダム結晶製造用原料を用いてアレキサンドライト色人工コランダム結晶を製造した場合、板状結晶または針状結晶ではなく、六角両錘形を基本形状とする結晶を選択的に製造することができることから、上述したように低コストでの実用化が可能となる。また、宝飾品等としての価値が高い結晶が得られるという利点も有する。

[0097]

また、本発明のアレキサンドライト色人工コランダム結晶製造用原料は、上記モリブデン化合物、アルミニウム化合物およびバナジウム化合物に加えて、さらに鉄化合物、チタン化合物およびクロム化合物から選択される少なくとも1種の化合物を含有していてもよい。なお、これらの化合物の組み合わせとしては、例えば上記「B.アレキサンドライト色人工コランダム結晶の製造方法 1.試料調製工程」の項に記載した組み合わせを挙げることができる。

[0098]

さらに、本発明のアレキサンドライト色人工コランダム結晶製造用原料は、アルカリ金属化合物を含有していてもよい。アルカリ金属化合物は、上記モリブデン化合物等の蒸発を抑制するため、本発明のアレキサンドライト色人工コランダム結晶製造用原料を用いてアレキサンドライト色人工コランダム結晶を製造した場合、多核発生および結晶成長速度を抑制することができ、高品質なアレキサンドライト色人工コランダム結晶を得ることが可能となるからである。

[0099]

なお、モリブデン化合物、アルミニウム化合物、バナジウム化合物、鉄化合物、チタン化合物、クロム化合物、アルカリ金属化合物およびこれらの化合物の含有量等については、上述した「B. アレキサンドライト色人工コランダム結晶の製造方法 1. 試料調製工程」の項に記載したものと同様であるので、ここでの説明は省略する。

[0100]

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するもの、またはそれらの均等物は、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【実施例】

[0101]

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

[実施例]

酸化アルミニウム(1.5g)、酸化バナジウム(0.008g)、酸化モリブデン(28.5g)および炭酸リチウム(1.5g)を秤量し、乳鉢に入れた。この混合試料を乳鉢中で、約20分間乾式混合した。その後、上記混合試料を白金るつぼに充填し、ふたをして、電気炉中に設置した。電気炉を毎時45 $^{\circ}$ の速度で1100 $^{\circ}$ まで加熱し、その温度で5時間保持した。保持後、電気炉からるつぼを取り出し、室温まで放冷した。室温まで冷却したるつぼを温水中に入れ、アレキサンドライト色人工コランダム結晶を分離・回収した。得られた結晶は、六角両錘形を基本形状とした立体形状を有し、アレキサンドライト色透明であった。

【図面の簡単な説明】

[0102]

【図1】本発明のアレキサンドライト色人工コランダム結晶の一例を示す形態図である。

【図2】本発明のアレキサンドライト色人工コランダム結晶の製造方法の一例を示す 工程図である。

【符号の説明】

[0103]

1 … 試料

1 ' … 残存した試料

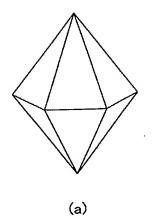
2 … アレキサンドライト色人工コランダム結晶

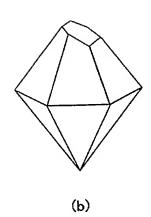
11 … 乳鉢

12 … 坩堝

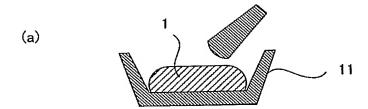
13 … 高温炉

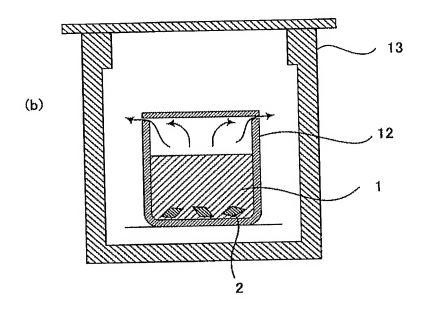
【書類名】図面 【図1】

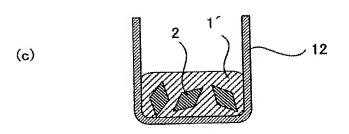


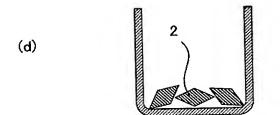


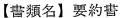












【要約】

【課題】 本発明は、低コストで実用化することが可能なアレキサンドライト色人工コランダム結晶およびその製造方法を提供することを主目的とする。

【解決手段】 本発明は、 $\{1\,1\,3\}$ 面、 $\{0\,1\,2\}$ 面、 $\{1\,0\,4\}$ 面、 $\{1\,1\,0\}$ 面、 $\{1\,0\,1\}$ 面、 $\{1\,1\,6\}$ 面、 $\{2\,1\,1\}$ 面、 $\{1\,2\,2\}$ 面、 $\{2\,1\,4\}$ 面、 $\{1\,0\,0\}$ 面、 $\{1\,2\,5\}$ 面、 $\{2\,2\,3\}$ 面、 $\{1\,3\,1\}$ 面、および $\{3\,1\,2\}$ 面からなる群から選択される少なくとも1つの結晶面を有することを特徴とするアレキサンドライト色人工コランダム結晶を提供することにより、上記課題を解決する。

【選択図】 図1

特願2004-144124

出願人履歴情報

識別番号

[000002897]

1. 変更年月日 [変更理由]

氏 名

1990年 8月27日

更理由] 新規登録住 所 東京都新

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社